

D1, X: 1-5, 8-11, 14
18-20

(19) **RÉPUBLIQUE FRANÇAISE**
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) **N° de publication :**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 719 656

(21) **N° d'enregistrement national :**

94 05398

(51) **Int Cl⁸ : F 26 B 5/04**

(12) **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

<p>(22) Date de dépôt : 03.05.94.</p> <p>(30) Priorité :</p> <p>(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : 10.11.95 Bulletin 95/45.</p> <p>(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : <i>Se reporter à la fin du présent fascicule.</i></p> <p>(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :</p>	<p>(71) Demandeur(s) : <i>INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE (INRA) — FR.</i></p> <p>(72) Inventeur(s) : René Frédéric, Genin Noël et Corleu Georges.</p> <p>(73) Titulaire(s) :</p> <p>(74) Mandataire : Cabinet Harle & Phelp.</p>
---	---

(54) **Procédé et dispositif de contrôle de la lyophilisation sous vide.**

(57) L'invention consiste en un procédé de contrôle de la teneur en eau d'un produit en cours de déshydratation caractérisé en ce qu'il consiste à déterminer, de façon continue, la teneur en eau à partir de la valeur du débit massique d'eau s'échappant du produit.

FR 2 719 656 - A1

BEST AVAILABLE COPY



La présente invention est relative à un procédé de contrôle de la déshydratation de produits et notamment à un procédé de contrôle de la déshydratation par lyophilisation sous vide de produits initialement congelés. Elle concerne également un procédé permettant de détecter la fin de la déshydratation et notamment un procédé pour détecter la fin de la sublimation d'un produit en cours de lyophilisation. Les procédés selon l'invention peuvent également s'appliquer à d'autres procédés de séchage de produits, non nécessairement congelés au préalable, dans lesquels la chaleur peut être apportée aux produits par un gaz chaud, par contact direct ou encore par rayonnement thermique ou électromagnétique. L'invention concerne aussi des dispositifs pour la mise en oeuvre de ces procédés.

Par "produits", on entend tout matériau liquide, pâteux, solide ou solide divisé d'origine animale, végétale ou minérale, apte à subir une déshydratation. Ces matériaux peuvent être traités en vrac ou conditionnés en récipients.

La présente invention s'applique plus particulièrement aux matériaux pour lesquels la teneur en eau finale du produit est un critère déterminant ou qui peuvent subir des dommages importants lorsqu'ils continuent d'être fortement chauffés après disparition de l'eau qu'ils contenaient. C'est notamment le cas de tous les produits alimentaires et des produits pharmaceutiques qui peuvent subir une altération de leurs propriétés caractéristiques (texture, couleur, arômes, activité biologique, activité thérapeutique, etc...).

Les procédés de séchage auxquels s'applique l'invention sont tous ceux pour lesquels on peut mesurer la teneur en eau du produit. L'invention s'applique tout particulièrement aux procédés de lyophilisation.

On sait que la lyophilisation est un procédé basse température durant lequel la majeure partie de l'eau contenue dans un produit est éliminée par sublimation. Comme pour les

autres procédés de déshydratation, le but de la lyophilisation est de diminuer l'activité de l'eau des produits afin d'assurer leur conservation. C'est une technique particulièrement bien adaptée aux produits sensibles à la température et qui permet de conserver la majorité des caractéristiques d'origine des produits. Les produits déshydratés possèdent en outre une porosité élevée qui favorise leur réhydratation ou permet une dissolution rapide. Les contraintes de qualité des produits lyophilisés et les coûts élevés de l'opération nécessitent de bien connaître la cinétique de déshydratation (vitesse d'élimination de l'eau) afin de pouvoir déterminer l'instant correspondant à la fin de la sublimation et donc l'instant auquel il convient d'arrêter le procédé.

Jusqu'à présent, faute de méthode satisfaisante, la mesure en ligne de la teneur en eau résiduelle des produits n'est jamais effectuée et les utilisateurs se limitent le plus souvent à des suivis de différentes grandeurs permettant d'apprécier plus ou moins finement la fin de la lyophilisation. La décision de l'arrêt de la lyophilisation se fait selon des règles empiriques pré-établies, généralement sur la base d'un temps après apparition d'un phénomène tel que la remontée en température d'un produit ou la stabilité de la pression totale après isolation de l'enceinte de lyophilisation.

Pour estimer en continu la cinétique de déshydratation, la mesure du poids des produits en cours de déshydratation est envisageable. Lors de la lyophilisation, on peut également utiliser la mesure du poids de la glace piégée sur le condenseur. Ceci nécessite de concevoir l'installation de manière à pouvoir réaliser la pesée en continu et s'adapte difficilement à une installation existante. Il est également possible d'effectuer le bilan thermique au niveau du condenseur. Enfin, la simulation par calcul à l'aide d'un

modèle mécanistique peut permettre d'apprécier cette cinétique. Ceci nécessite de connaître a priori les grandeurs relatives au produit, à savoir : la valeur de la porosité du matériau, la conductibilité thermique du matériau congelé et du matériau sec, la teneur en eau, la géométrie de l'échantillon ainsi que les coefficients de transfert de chaleur (conduction, convection, rayonnement) et de transfert de matière interne (valeur de la diffusivité de l'eau dans le produit sec) et externe (diffusivité de la vapeur d'eau dans l'enceinte jusqu'au piège froid). Une telle simulation est donc relativement complexe.

Afin de détecter la fin de la déshydratation et en particulier, la fin de la lyophilisation, différents principes sont utilisables. Un premier ensemble de méthodes consiste à utiliser des mesures indirectes telles que la mesure de la température du produit ou de ses propriétés électriques, des mesures de pression partielle de vapeur d'eau ou d'autres composés volatils, ou bien la composition du gaz présent dans l'enceinte. Dans le cas où l'enceinte de lyophilisation peut être isolée du reste de l'installation, en particulier du condenseur, l'élévation de pression totale dans l'enceinte caractérise un départ d'eau du produit. L'absence de remontée en pression après isolation de l'enceinte peut être un critère de fin de lyophilisation. Enfin, la technique de la résonance magnétique nucléaire simple ou par imagerie peut également être utilisée. Une autre approche consiste à prélever régulièrement des échantillons dans l'enceinte de lyophilisation et à mesurer la teneur en eau, mais elle n'est pas praticable à l'échelle industrielle et se limite donc à des études exploratoires à l'échelle de petits lyophilisateurs.

Ces méthodes d'appréciation de la fin de la déshydratation et en particulier de la lyophilisation, sont

peu aptes à apprécier tant la teneur en eau finale du produit que la cinétique de déshydratation caractéristique du procédé.

Pour remédier à ces inconvénients, l'invention propose d'évaluer en temps réel la teneur en eau résiduelle du produit en cours de déshydratation pour provoquer, éventuellement de façon automatique, l'arrêt de la déshydratation et/ou le changement des conditions opératoires. Parallèlement à la détermination de la cinétique, un estimateur de fin de déshydratation permet de déclencher, éventuellement de façon automatique, l'arrêt de la déshydratation ou une diminution de la température de chauffe afin de préserver la qualité des produits déjà secs.

Ainsi, l'invention concerne un procédé de contrôle de la teneur en eau d'un produit en cours de déshydratation caractérisé en ce qu'il consiste à déterminer, de façon continue, la teneur en eau à partir de la valeur du débit massique d'eau s'échappant du produit.

Dans l'ensemble de la description, on entend par "débit massique d'eau s'échappant du produit", la quantité d'eau s'échappant du produit, par unité de temps.

En particulier, l'invention concerne un tel procédé de contrôle pour un produit en cours de lyophilisation sous vide dans un appareil de lyophilisation comprenant des moyens pour condenser les vapeurs d'eau, celles-ci s'échappant du produit vers lesdits moyens.

De préférence, le produit étant placé dans une enceinte de lyophilisation, la valeur du débit massique de vapeur d'eau est déterminée à partir de la mesure des valeurs de pression totale de l'enceinte de lyophilisation et des pressions partielles de vapeur d'eau dans le flux de vapeur entre ledit produit et lesdits moyens pour condenser les vapeurs d'eau et à la surface desdits moyens, une procédure de réglage effectuée initialement ayant établi, pour le produit en cause, la relation entre ces différentes valeurs.

L'invention concerne également un procédé de détection de la fin de la déshydratation d'un produit, qui est caractérisé en ce qu'il consiste à établir les valeurs de la quantité de vapeur d'eau s'échappant du produit d'une part, selon un mode

5 mixte convection-diffusion valable au cours de la déshydratation et d'autre part, selon un mode purement diffusif valable à la fin de la déshydratation et à déterminer l'écart entre ces deux valeurs, la fin de la déshydratation étant atteinte quand cet écart est voisin de la valeur 0.

10 De préférence, le produit étant en cours de lyophilisation dans un appareil de lyophilisation comprenant une enceinte dans laquelle est placé ledit produit et des moyens pour condenser les vapeurs d'eau, les deux valeurs de la quantité de vapeur d'eau s'échappant du produit sont

15 déterminées à partir de la mesure des valeurs de pression totale de l'enceinte de lyophilisation et des pressions partielles de vapeur d'eau dans le flux de vapeur entre ledit produit et lesdits moyens pour condenser les vapeurs et à la surface desdits moyens, la fin de la sublimation étant

20 atteinte lorsque l'écart entre les deux valeurs est voisin de la valeur 0.

L'invention concerne également un dispositif convenant à la mise en oeuvre du procédé de contrôle de la teneur en eau d'un produit en cours de déshydratation, ce dispositif

25 comprenant des moyens pour déterminer, de façon continue, la teneur en eau à partir de la valeur du débit massique d'eau s'échappant du produit.

En particulier, l'invention concerne un dispositif convenant à la mise en oeuvre de ce procédé de contrôle pour

30 un produit en cours de lyophilisation sous vide dans un appareil de lyophilisation. Le dispositif comprend trois capteurs, le premier détectant la pression totale dans l'enceinte de lyophilisation, le deuxième, la pression partielle de vapeur d'eau entre le produit en cours de

lyophilisation et les moyens pour condenser les vapeurs d'eau et le troisième, la pression partielle de vapeur d'eau à la surface desdits moyens, ainsi qu'un organe de vérification relié à ces trois capteurs et déterminant le débit massique instantané de vapeur d'eau s'échappant du produit à partir des valeurs mesurées par lesdits capteurs.

De préférence, le dispositif est relié à un organe de commande de l'appareil de lyophilisation.

L'invention concerne enfin un dispositif pour la mise en oeuvre du procédé de détection de la fin de la déshydratation d'un produit.

Un tel dispositif comprend des moyens déterminant les valeurs de la quantité de vapeur d'eau s'échappant du produit d'une part, selon un mode mixte convection-diffusion valable au cours de la déshydratation et d'autre part, selon un mode purement diffusif valable à la fin de la déshydratation, ainsi qu'un organe de vérification déterminant, en continu, l'écart entre ces deux valeurs, le moment où cet écart atteint sensiblement la valeur 0 correspondant à la fin de la déshydratation.

En particulier, l'invention concerne un dispositif pour la mise en oeuvre du procédé de détection de la fin sublimation d'un produit en cours de lyophilisation dans un appareil de lyophilisation. Ce dispositif comprend trois capteurs, le premier détectant la pression totale dans l'enceinte de lyophilisation, le deuxième, la pression partielle de vapeur d'eau entre le produit en cours de lyophilisation et lesdits moyens pour condenser les vapeurs d'eau et le troisième, la pression partielle de vapeur d'eau à la surface desdits moyens, ainsi qu'un organe de vérification relié à ces trois capteurs et déterminant l'écart entre les valeurs de la quantité de vapeur d'eau s'échappant du produit vers lesdits moyens selon d'une part, un mode mixte convection-diffusion, valable en cours de sublimation et

d'autre part, un mode purement diffusif, valable à la fin de la sublimation, le moment où cet écart atteint sensiblement la valeur 0 correspondant à la fin de la sublimation.

De préférence, le dispositif est relié à un organe de commande de l'appareil de déshydratation qui provoque son arrêt lorsque la fin de la déshydratation est détectée.

L'invention sera mieux comprise et d'autres buts, avantages et caractéristiques de celle-ci apparaîtront plus clairement à la lecture de la description qui suit, faite au regard des dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 illustre schématiquement une installation pour un exemple de mise en oeuvre du procédé selon l'invention,
- la figure 2 illustre une première variante de dispositif pour un exemple de mise en oeuvre du procédé, adaptée à une première configuration d'appareil de lyophilisation (à condenseur interne),
- la figure 3 illustre une deuxième variante de dispositif pour un exemple de mise en oeuvre du procédé, adaptée à une deuxième configuration d'appareil de lyophilisation (à condenseur externe),
- la figure 4 est une courbe illustrant les résultats d'essais fournis par le procédé et le dispositif selon l'invention pour la lyophilisation de lait demi-écrémé et,
- la figure 5 est une courbe illustrant les résultats d'essais fournis par le procédé et le dispositif selon l'invention pour la lyophilisation de rondelles de banane.

Les éléments communs aux différentes figures seront désignés par les mêmes références.

En référence à la figure 1, on désigne par 1 un appareil de déshydratation. Un tel appareil comprend, de façon classique, une enceinte dans laquelle sont placés les produits à traiter.

La référence 2 désigne des capteurs placés en des lieux appropriés afin de relever en continu des valeurs déterminées qui vont être définies plus précisément.

5 Le procédé selon l'invention est basé sur l'étude des quantités de matière s'échappant du produit en cours de déshydratation.

10 La quantité de matière s'échappant du produit en cours de déshydratation peut être déterminée directement, notamment en utilisant des techniques d'adsorption infra-rouge ou de résonance magnétique nucléaire.

Elle peut aussi être déterminée au moyen de modèles, représentatifs des transferts de matière.

15 De manière connue, pendant la déshydratation, la matière s'échappe du produit selon un mode mixte, du type convection-diffusion. Le modèle correspondant à ce mode de transfert est le modèle de Stephan-Nusselt. On peut à cet égard se reporter à l'ouvrage suivant : BIRD R.B., STEWART W.E. et LIGHTFOOT E.N., 1960. Transport phenomena. John Wiley & Sons, New York, USA.

20 Ce modèle est basé sur l'hypothèse suivante : en régime permanent établi, le transfert de matière s'effectue sous l'effet d'un gradient de potentiel au sein d'un fluide inerte.

Il prend la forme suivante :

25
$$\nabla \left(\frac{C_n \cdot D}{1 - \xi} \cdot \nabla \xi \cdot \vec{i} \right) \cdot \vec{i} = 0 \quad (1)$$

dans laquelle :

C_n : représente la concentration molaire (mole. L^{-3})

D : représente la diffusivité ($L^2 \cdot t^{-1}$)

30 ξ : représente la fraction molaire et

\vec{i} : représente la direction du transfert.

L'étude des transferts de matière montre qu'en fin de déshydratation le modèle mixte convection-diffusion tend vers

une expression plus simple. Physiquement, le transfert de matière devient purement diffusif.

On suppose qu'en régime permanent établi, le transfert de matière ne s'effectue que sous le seul effet d'un gradient de potentiel. Le modèle de Stephan-Nusselt (1) peut alors être simplifié et prendre la forme :

$$J_1^* = -C_a \cdot D \cdot \nabla \xi \quad (2)$$

où J_1^* représente la densité de flux molaire (moles.t⁻¹.L⁻²).

Ce modèle (2) est communément dénommé modèle de Fick.

Les procédés selon l'invention sont notamment basés sur l'utilisation de ces modèles lorsque l'on ne dispose pas de moyens permettant une détermination directe de la quantité de vapeur d'eau s'échappant du produit en cours de déshydratation.

Ces modèles peuvent être utilisés pour tout type de procédés de déshydratation pour lesquels il est possible de déterminer la teneur en eau du produit.

Ils peuvent, en général, s'exprimer sous une forme simplifiée. Les capteurs 2 permettent de déterminer les valeurs des grandeurs intervenant dans ces modèles.

Les procédés selon l'invention sont notamment applicables aux procédés de lyophilisation. Dans ce cas, le produit est placé dans un appareil de lyophilisation comprenant, de façon classique, une enceinte pour les produits et des moyens servant à condenser les vapeurs d'eau, tels qu'un condenseur. Pour ce type de procédés, le modèle de Stephan-Nusselt (1) peut être exprimé sous une forme simplifiée.

En effet, dans le cas d'un tel mode de transfert dans un gaz considéré immobile, le débit massique d'eau instantané est proportionnel au logarithme du rapport des valeurs de pression partielle du gaz immobile au niveau du condenseur et dans l'enceinte de lyophilisation.

Ainsi, à partir de la mesure des valeurs de pression totale de l'enceinte de lyophilisation et des pressions partielles de vapeur d'eau dans le flux de vapeur et à la surface du condenseur, il est possible de déterminer l'information cinétique désirée. L'association de ces trois mesures est indispensable pour apprécier la cinétique de déshydratation. Lorsque le procédé utilisé est un procédé de lyophilisation, les capteurs 2 sont prévus pour déterminer les valeurs de pression. On peut noter que pour un condenseur fonctionnant en équilibre thermodynamique, la valeur de pression partielle de vapeur d'eau du condenseur peut être déduite de la température de fonctionnement du condenseur.

On désigne par 3 un organe d'interprétation des mesures effectuées à chaque instant par les capteurs 2. Cet organe d'interprétation qui reçoit les données relevées par les capteurs traduit, en fonction du type de produit lyophilisé, de la géométrie de l'appareil utilisé et des conditions opératoires, la teneur en eau résiduelle moyenne du produit en cours de déshydratation, à partir du modèle de Stephan-Nusselt (1).

En fin de déshydratation, comme indiqué précédemment, le mode de transfert devient purement diffusif.

Or, dans le cas d'un tel mode de transfert, le modèle de Fick (2) peut être exprimé sous une forme simplifiée. Le débit massique d'eau instantané quittant le produit est proportionnel au gradient de pression partielle de vapeur d'eau entre l'enceinte de lyophilisation et celle du condenseur.

Ainsi, l'organe d'interprétation 3 effectue le calcul du débit massique d'eau instantané quittant le produit dans le cas d'un mode de transfert mixte convection-diffusion, et dans le cas d'un mode de transfert purement diffusif, en utilisant les résultats des mesures provenant des capteurs 2.

L'organe 3 permet ainsi de décrire en temps réel la fin de la déshydratation au moyen d'un indicateur chiffré dont l'écart par rapport à la valeur zéro traduit le fait que la phase de sublimation est terminée ou non. Cet indicateur ne
5 nécessite aucune connaissance sur le produit en cours de déshydratation ni aucun autre paramètre que les trois grandeurs mesurées par les capteurs 2.

La teneur en eau et l'estimateur de fin de sublimation ainsi établis peuvent être directement transmis à l'opérateur
10 qui peut alors arrêter la lyophilisation si la teneur en eau a atteint une valeur prédéterminée. Il peut également modifier les conditions opératoires permettant de poursuivre l'opération, notamment par l'intermédiaire d'un organe de commande 5 pilotant les conditions de fonctionnement de
15 l'appareil 1.

Les grandeurs peuvent notamment être transmises à un dispositif d'affichage 4.

On peut aussi prévoir que l'organe d'interprétation 3 effectue les comparaisons souhaitées et agisse directement sur
20 l'organe de commande 5.

Les procédés selon l'invention ont plus particulièrement été décrits pour un produit en cours de lyophilisation mais ils sont applicables à tout autre procédé de déshydratation.

La figure 2 représente un appareil de lyophilisation dit
25 à condenseur interne.

La référence 9 désigne l'enceinte hermétique dans laquelle a lieu la lyophilisation et la référence 10, les moyens permettant de créer et de maintenir le vide souhaité dans l'enceinte 9.

Dans l'enceinte 9, est prévu un piège froid ou condenseur
30 6 servant à condenser les vapeurs d'eau et un système 8 de support et de fourniture de l'énergie thermique nécessaire à la lyophilisation.

Le produit 7 à lyophiliser est placé à l'intérieur du système 8.

5 Le dispositif selon l'invention comprend essentiellement trois capteurs 2a, 2b, et 2c et un organe d'interprétation 3 relié auxdits capteurs. Ceux-ci sont placés à l'intérieur de l'enceinte 9, le capteur 2c étant disposé à proximité du condenseur 6.

10 A chaque instant, les capteurs 2a, 2b, 2c établissent respectivement la valeur de la pression totale dans l'enceinte de lyophilisation 9, la valeur de la pression partielle de vapeur d'eau dans l'enceinte 9 dans le flux de vapeur entre le produit 7 et le condenseur 6 et la valeur de pression partielle de vapeur d'eau à la surface du condenseur 6 et ils transmettent ces valeurs à l'organe d'interprétation.

15 Cet organe comporte en mémoire les coefficients permettant de relier le débit massique instantané de vapeur d'eau s'échappant du produit au logarithme du rapport des pressions partielles du gaz immobile au condenseur 6 et dans l'enceinte de lyophilisation 9. Ces coefficients ont été
20 déterminés lors d'une procédure initiale de réglage qui sera décrite plus loin.

L'organe d'interprétation calcule ainsi en continu le débit massique d'eau instantané quittant le produit 7 et donc la teneur résiduelle en eau de ce produit.

25 Parallèlement, l'organe d'interprétation 3 calcule, à partir des valeurs fournies par les mêmes capteurs 2a, 2b, et 2c, l'écart entre l'expression réelle du logarithme des rapports des pressions partielles du gaz immobile à la surface du condenseur 6 et dans l'enceinte de lyophilisation
30 9, expression correspondant à un mode de transfert mixte diffusion-convexion et l'expression simplifiée correspondant à un mode de transfert purement diffusif. Cette expression simplifiée est valable lorsque la fin de sublimation est

atteinte. La convergence rapide de cette valeur vers la valeur zéro est caractéristique de la fin de sublimation.

La figure 3 illustre un dispositif selon l'invention pour un appareil de lyophilisation dit à condenseur externe. Cet
5 appareil diffère du précédent en ce que le condenseur 6 est placé dans une enceinte 11 reliée par un conduit 12 à l'enceinte 9 contenant le système 8 de support du produit à lyophiliser et de fourniture de l'énergie thermique nécessaire à la lyophilisation.

10 Le dispositif selon l'invention comprend toujours trois capteurs 2a, 2b, et 2c et un organe de vérification 3. Le capteur 2a est placé dans l'enceinte 9, le capteur 2b dans le conduit 12 et le capteur 2c dans l'enceinte 11.

15 Le fonctionnement est identique à celui décrit au regard de la figure 2.

Le procédé de contrôle de la fin de déshydratation a été décrit pour un procédé de lyophilisation. Cependant, ce procédé est applicable à tout procédé de déshydratation. Il est basé sur l'utilisation des modèles de Stephan-Nusselt et
20 de Fick, la différence entre les valeurs de débit massique d'eau données par chacun de ces modèles, convergeant vers la valeur 0 lors de la fin de la déshydratation.

En ce qui concerne la position des capteurs, les résultats les plus satisfaisants sont obtenus de la façon
25 suivante : le capteur de pression totale est placé dans l'enceinte, le capteur de pression partielle dans l'enceinte est placé dans le flux de vapeur le plus homogène (pas près du condenseur ou du produit) et le capteur déterminant la pression partielle à la surface du condenseur est, de
30 préférence, un capteur de température du condenseur qui est placé directement sur le condenseur, la valeur de pression partielle étant facilement déduite de la valeur de la température du condenseur.

Pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, il convient de réaliser une procédure initiale de réglage du dispositif, en relation avec l'appareil de déshydratation 1, les conditions opératoires et le produit 7 considérés. Cette
5 procédure est plus particulièrement décrite pour un appareil de lyophilisation.

Cette procédure consiste en des essais qui peuvent être effectués comme suit : le produit 7 dont on connaît la teneur en eau initiale est lyophilisé pendant des durées variables,
10 préalablement choisies par l'homme de l'art en fonction de la nature du produit et des conditions opératoires utilisées. Les capteurs 2a, 2b et 2c mesurent en continu les valeurs de la pression totale de l'enceinte, de la pression partielle de vapeur d'eau dans l'enceinte entre le produit et le condenseur
15 et de la pression partielle de vapeur d'eau à la surface du condenseur. Après arrêt de la lyophilisation, les teneurs finales en eau du produit obtenues pour les différentes durées testées sont déterminées. Les valeurs des durées de lyophilisation et des teneurs en eau finales obtenues sont
20 utilisées pour la détermination des coefficients nécessaires au calcul de la cinétique de déshydratation et qui sont mémorisés dans l'organe d'interprétation 3. Selon le degré de précision souhaité par l'homme de l'art, le nombre d'essais nécessaire à l'identification est compris entre 1 et 3 par
25 nature de produit et par condition opératoire de la lyophilisation.

Ainsi, le réglage est effectué pour un appareil donné, en fonction du produit à traiter et des conditions opératoires utilisées.

30 On peut souligner que le procédé selon l'invention peut facilement être mis en oeuvre dans des installations existantes. En effet, par exemple dans les installations de lyophilisation, sont généralement prévus deux types de capteur : un capteur mesurant la pression totale de l'enceinte

et un capteur mesurant la température du condenseur (dont on peut déduire la pression partielle de vapeur d'eau à la surface du condenseur). Il suffit donc de prévoir un capteur pour la mesure de la pression partielle de vapeur d'eau entre le produit et le condenseur.

Les figures 4 et 5 illustrent, pour deux types d'essais, les résultats fournis par le procédé et le dispositif selon l'invention.

La figure 4 est relative à la lyophilisation sous une pression 100 Pa de 25 flacons en verre contenant 5 ml de lait demi-écrémé préalablement congelés à -20°C et placés sur une plaque chauffée à 50°C .

Les croix représentent la cinétique de déshydratation observée expérimentalement par collecte régulière des échantillons sous vide et pesée de ceux-ci.

La courbe en trait plein représente le modèle cinétique (W/WO) de déshydratation élaboré par l'organe d'interprétation après la procédure préalable de réglage et la courbe en trait pointillé (Est), la variation de l'estimateur de fin de lyophilisation.

La figure 5 est relative à la lyophilisation sous une pression de 50 Pa de 52,9 g de rondelles de banane préalablement congelées à -80°C et placées en vrac sur une plaque chauffée à 60°C en plateaux séparés contenant chacun environ 26,5 g de produit.

Les croix représentent la cinétique de déshydratation observée expérimentalement par collecte des échantillons sous vide et pesée de ceux-ci.

La courbe en trait plein représente le modèle cinétique de déshydratation élaboré par l'organe d'interprétation après la procédure préalable de réglage, et la courbe en trait pointillé, la variation de l'estimateur de fin de lyophilisation.

Ces figures montrent que le procédé selon l'invention permet de contrôler, de façon précise, la teneur en eau d'un produit en cours de lyophilisation et de déterminer, de façon automatique, la fin de la lyophilisation.

5 De plus, le tableau 1 montre comment la présente invention peut être utilisée pour améliorer la lyophilisation. L'exemple a trait à la lyophilisation du champignon de Paris (*Agaricus Bisporus*) pour lequel le taux résiduel en octène-1-ol-3 peut être considéré comme représentatif de la perte
10 d'arômes subie par le champignon de Paris au cours du traitement. Ainsi, plus le taux résiduel en octène-1-ol-3 est important, meilleure est la qualité en arômes du champignon lyophilisé.

15 Le tableau 1 regroupe les résultats de six essais effectués dans des conditions opératoires différentes. Cependant, dans tous les essais, le taux résiduel en eau est identique.

TABLEAU 1

N°Essai	Conditions opératoires	Taux de résiduel en octène-1-ol-3 (produit congelé = 100 %)	Durée de lyophilisation (h)
E1	60°C/5 Pa	28,4	16
E2	60°C/50 Pa	16,9	14
E3	60°C/100 Pa	8,7	12
E4	25°C/100 Pa	10,9	20
E5	90°C/100 Pa	9,5	10
E6	90°C/5 Pa jusque 50 % d'eau puis 60°C/50 Pa	30,1	10

Les résultats montrent que l'on obtient des taux résiduels en octène-1-ol-3 différents selon les conditions opératoires et des durées totales de lyophilisation également variables, pour une même teneur en eau finale. A conditions opératoires fixées, le taux résiduel maximal observé correspond à 28,4 % dans l'essai E1 pour une durée de 16 h de lyophilisation. En utilisant un changement des conditions opératoires de lyophilisation à une teneur en eau moyenne du produit voisine de 50 %, on montre dans l'essai E6 qu'il est possible d'obtenir un taux résiduel de 30,1 %, pour une durée de lyophilisation de 10 h.

Ainsi, les conditions opératoires de l'essai E6 permettent d'obtenir à la fois un gain en arômes et une diminution de la durée de lyophilisation.

Le procédé selon l'invention, en assurant le suivi de la cinétique de déshydratation, permet donc de modifier les conditions opératoires pour limiter au maximum la perte d'arômes. La seule méthode connue aujourd'hui qui pourrait être utilisée dans ce sens est la méthode par pesée. Or, comme cela a été souligné précédemment, cette méthode ne peut pratiquement être mise en oeuvre que dans une installation conçue à cet effet. Il est très difficile de modifier les installations existantes dans ce but.

Les signes de référence insérés après les caractéristiques techniques mentionnées dans les revendications, ont pour seul but de faciliter la compréhension de ces dernières, et n'en limitent aucunement la portée.

REVENDICATIONS

1. Procédé de contrôle de la teneur en eau d'un produit en cours de déshydratation caractérisé en ce qu'il consiste à
5 déterminer, de façon continue, la teneur en eau à partir de la valeur du débit massique d'eau s'échappant du produit.

2. Procédé de contrôle selon la revendication 1 caractérisé en ce que ledit produit (7) est en cours de lyophilisation sous vide dans un appareil de lyophilisation
10 (1) comprenant des moyens (6) pour condenser les vapeurs d'eau, celles-ci s'échappant dudit produit (7) vers lesdits moyens (6) pour condenser.

3. Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que le produit (7) étant placé dans une enceinte de lyophilisation
15 (9), la valeur du débit massique de vapeur d'eau est déterminée à partir de la mesure des valeurs de pression totale de l'enceinte de lyophilisation (9) et des pressions partielles de vapeur d'eau dans le flux de vapeur entre ledit produit (7) et lesdits moyens (6) pour condenser les vapeurs
20 d'eau et à la surface desdits moyens (6), une procédure de réglage effectuée initialement ayant établi, pour le produit en cause, la relation entre ces différentes valeurs.

4. Procédé de détection de la fin de la déshydratation d'un produit, caractérisé en ce qu'il consiste à établir les
25 valeurs de la quantité de vapeur d'eau s'échappant du produit d'une part, selon un mode mixte convection-diffusion valable au cours de la déshydratation et d'autre part, selon un mode purement diffusif valable à la fin de la déshydratation et à déterminer l'écart entre ces deux valeurs, la fin de la
30 déshydratation étant atteinte quand cet écart est voisin de la valeur 0.

5. Procédé de détection selon la revendication 4 caractérisé en ce que ledit produit (7) étant en cours de lyophilisation dans un appareil de lyophilisation (1)

comprenant une enceinte dans laquelle est placé le produit et des moyens (6) pour condenser les vapeurs d'eau, les deux valeurs de la quantité de vapeur d'eau s'échappant du produit sont déterminées à partir de la mesure des valeurs de pression totale de l'enceinte de lyophilisation (9) et des pressions partielles de vapeur d'eau dans le flux de vapeur entre ledit produit (7) et lesdits moyens (6) pour condenser les vapeurs et à la surface desdits moyens (6), la fin de la sublimation étant atteinte lorsque l'écart entre les deux valeurs est voisin de la valeur 0.

6. Dispositif convenant à la mise en oeuvre du procédé de contrôle selon les revendications 1 ou 2 caractérisé en ce qu'il comprend des moyens pour déterminer, de façon continue, la teneur en eau à partir de la valeur du débit massique d'eau s'échappant du produit.

7. Dispositif convenant à la mise en oeuvre du procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce qu'il comprend trois capteurs (2a, 2b, 2c), le premier (2a) détectant la pression totale dans l'enceinte de lyophilisation (9), le deuxième (2b), la pression partielle de vapeur d'eau entre le produit (7) en cours de lyophilisation et les moyens (6) pour condenser les vapeurs d'eau et le troisième (2c), la pression partielle de vapeur d'eau à la surface desdits moyens (6), ainsi qu'un organe de vérification (6) relié à ces trois capteurs (6) et déterminant le débit massique instantané de vapeur d'eau s'échappant du produit à partir des valeurs mesurées par lesdits capteurs.

8. Dispositif selon l'une des revendications 6 ou 7 caractérisé en ce qu'il est relié à un organe de commande (5) de l'appareil de lyophilisation (1).

9. Dispositif convenant à la mise en oeuvre du procédé de détection selon la revendication 4 caractérisé en ce qu'il comprend des moyens déterminant les valeurs de la quantité de vapeur d'eau s'échappant du produit d'une part, selon un mode

mixte convection-diffusion valable au cours de la déshydratation et d'autre part, selon un mode purement diffusif valable à la fin de la déshydratation, ainsi qu'un organe de vérification (6) déterminant, en continu, l'écart entre ces deux valeurs, le moment où cet écart atteint sensiblement la valeur 0 correspondant à la fin de la déshydratation.

10. Dispositif convenant à la mise du procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il comprend trois capteurs (2a, 2b, 2c), le premier (2a) détectant la pression totale dans l'enceinte de lyophilisation (9), le deuxième (2b), la pression partielle de vapeur d'eau entre le produit (7) en cours de lyophilisation et lesdits moyens (6) pour condenser les vapeurs d'eau et le troisième (2c), la pression partielle de vapeur d'eau à la surface desdits moyens (6), ainsi qu'un organe de vérification (6) relié à ces trois capteurs (6) et déterminant l'écart entre les valeurs de la quantité de vapeur d'eau s'échappant du produit (7) vers lesdits moyens (6) selon d'une part, un mode mixte convection-diffusion, valable en cours de sublimation et d'autre part, un mode purement diffusif, valable à la fin de la sublimation, le moment où cet écart atteint sensiblement la valeur 0 correspondant à la fin de la sublimation.

11. Dispositif selon l'une des revendications 9 ou 10 caractérisé en ce qu'il est relié à un organe de commande (5) de l'appareil de déshydratation (1) qui provoque son arrêt lorsque la fin de la déshydratation est détectée.

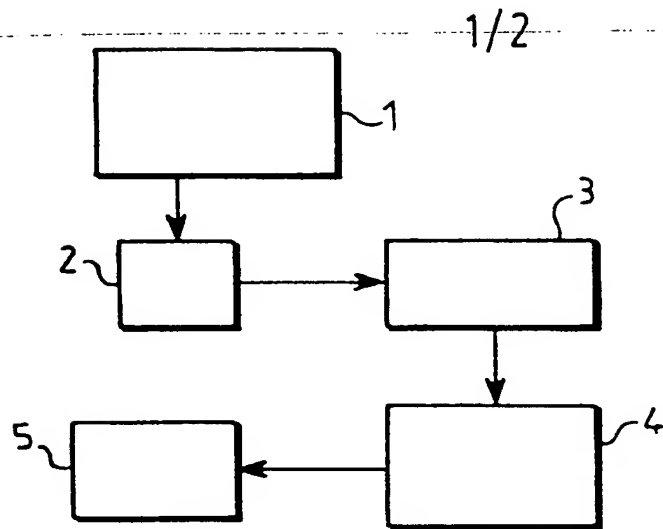


FIG. 1

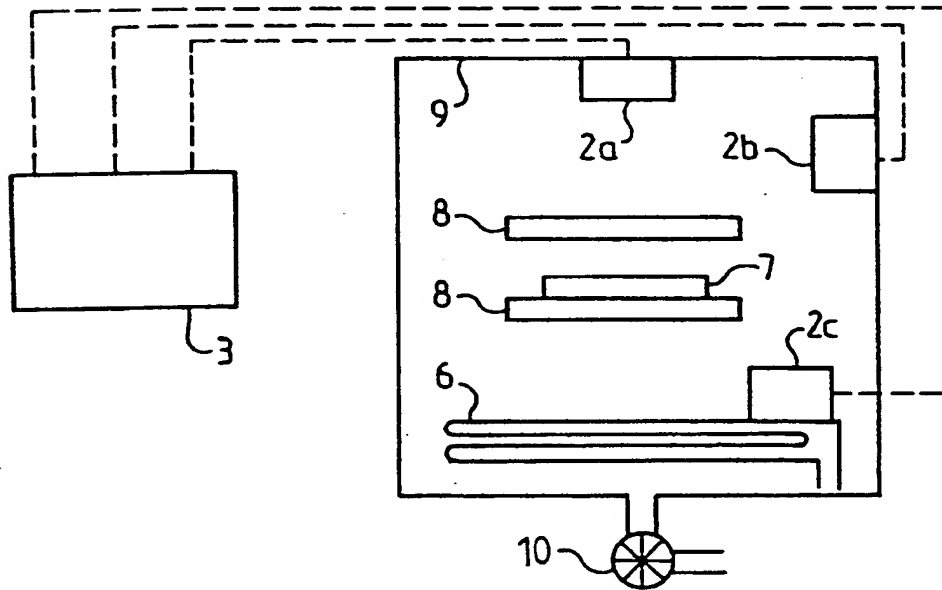


FIG. 2

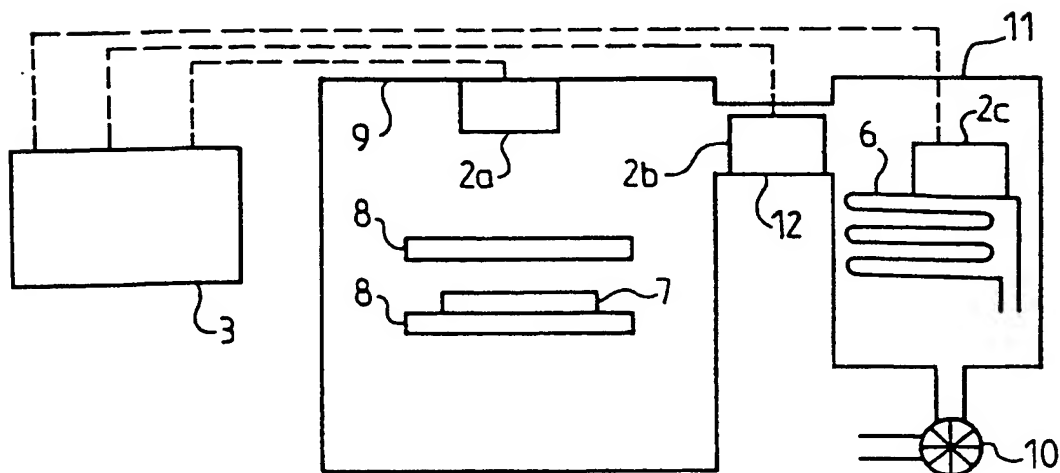


FIG. 3

2/2

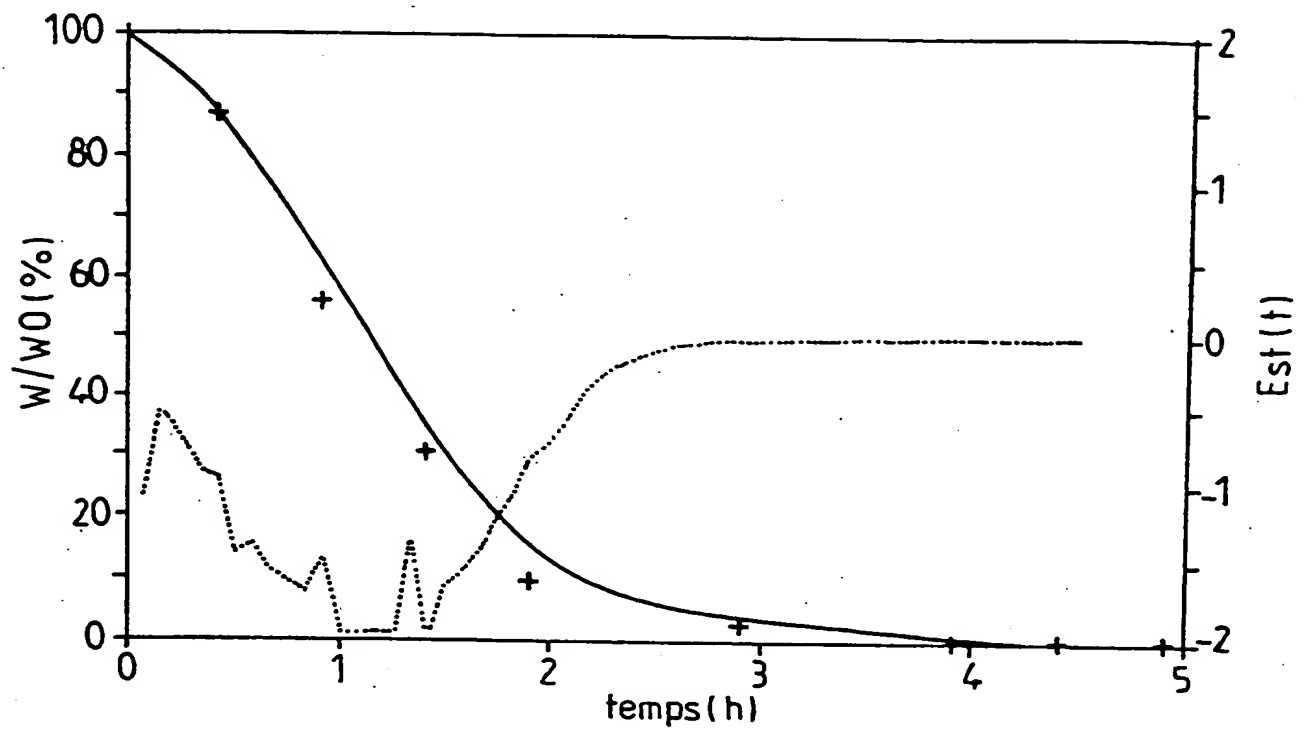


FIG. 4

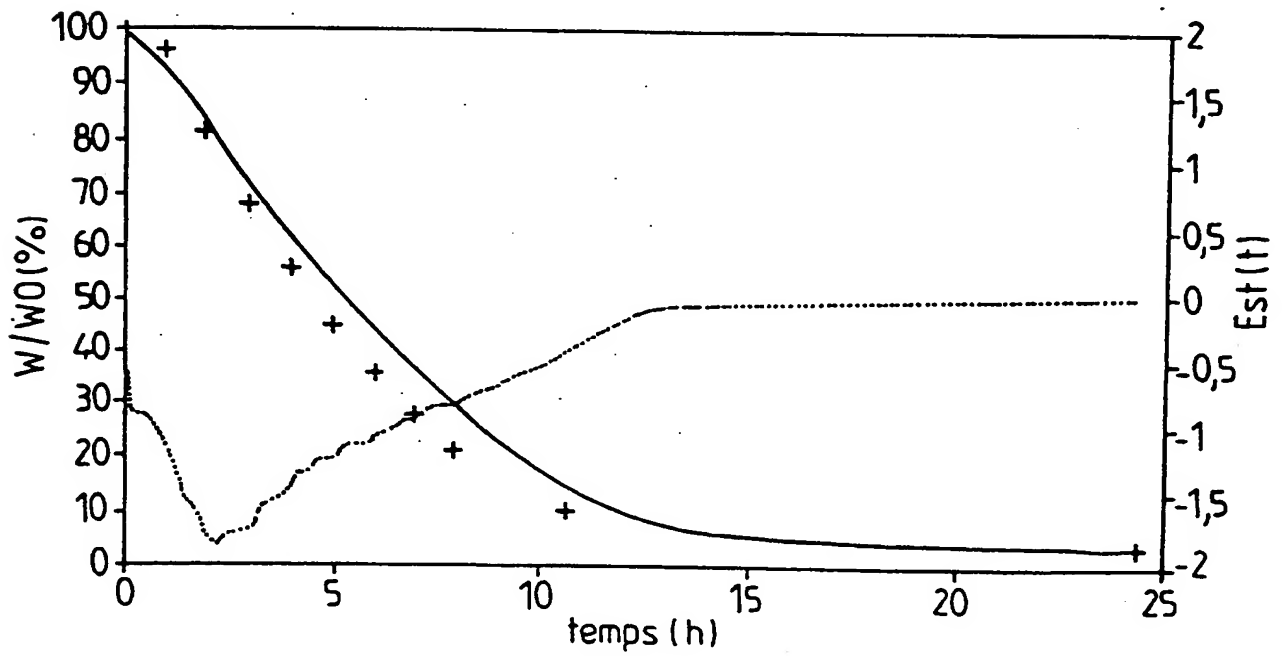


FIG. 5

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLERAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheFA 500273
FR 9405398

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP-A-O 546 932 (BEUREL ET AL) * le document en entier *	1,2,6,8
X	DE-A-27 43 993 (BOC LTD.) * le document en entier *	1,2,6,8
X	DATABASE WPI Week 8327, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 83-704836 & SU-A-954 752 (SILVESTROV) 30 Août 1982 * abrégé *	1,2,6,8
A	DATABASE WPI Week 9019, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 90-146430 & SU-A-1 495 616 (AS UKR CRYOBIOLOGY) 23 Juillet 1989 * abrégé *	
A	DE-B-11 96 579 (LEYBOLD-HOCHVAKUUM-ANLAGEN G.M.B.H.)	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES 6)
		F26B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
13 Janvier 1995		Silvis, H
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'un motif une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>Δ : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1503 (11.82) (POMC11)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)